



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월04일
(11) 등록번호 10-1672100
(24) 등록일자 2016년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0179730
(22) 출원일자 2014년12월12일
심사청구일자 2014년12월12일
(65) 공개번호 10-2016-0072385
(43) 공개일자 2016년06월23일
(56) 선행기술조사문헌
포항공과대학교 학위논문(2014. 12. 01)
KR1020120109905 A

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
박문정
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 8동 1001호 (지곡동, 교수아파트)
조규하
부산광역시 사상구 새벽시장로46번길 24-4 대하냉열
(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김은진

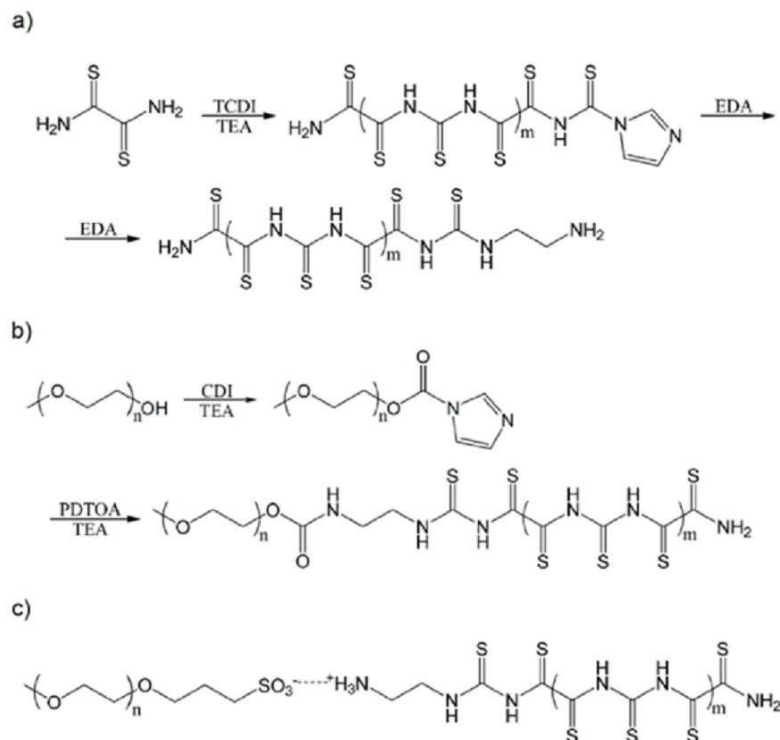
(54) 발명의 명칭 음이온 안정화 고분자를 포함하는 고분자 전해질 및 그 제조 방법

(57) 요약

고분자 전해질의 이온 전도도와 양이온 수송률을 향상시키기 위한 새로운 방법으로서 음이온을 안정화시키는 고분자를 포함하는 전해질을 개발하였다. 라멜라 구조를 가지는 poly(ethylene oxide-b-dithiooxamide) (PEO-b-PDTOA) 블록 공중합체가 합성되었으며, PEO 블록에서 기인하는 높은 이온 전도도와 PDTOA 블록에서 기인하는 향

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



상된 기계강도를 동시에 가졌다. 두 고분자를 단순히 섞은 혼합체에 비하여 리튬 염이 도핑된 블록 공중합체의 경우 높은 이온 전도도를 가질 뿐만 아니라 정렬된 PEO 도메인을 통해 리튬 이온 수송이 보다 효율적으로 일어난다는 것을 밝혔다. 흥미롭게도 PDTOA 고분자 사슬을 도입함으로써 리튬 이온 수송률을 최고 0.66까지 높일 수 있었으며, 이는 일반적인 PEO기반의 고분자 전해질에서 얻어지는 0.25에 비해 훨씬 높은 값이다. 이처럼 향상된 이온 수송 특성을 가지는 원인은 PDTOA 사슬의 thioamide 작용기가 음이온과 수소결합을 형성하기 때문이다. 본 결과는 리튬 염을 화학적으로 처리하지 않아도 양이온 수송률을 향상시킬 수 있는 흥미로운 결과로서 차세대 에너지 저장 시스템에 적용 가능하다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014044467
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	이온 및 전하 이동 제어 소재
기여율	1/1
주관기관	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리디시옥사마이드(poly(dithiooxamide):PDTOA) 블록을 포함하는 블록 공중합체와 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 음이온이 디시옥사마이드와 비공유적 결합하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비공유적 결합은 수소 결합인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 리튬염은 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질은 나노 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질의 블록 공중합체는 라멜라 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 친수성 블록을 포함하는 고분자 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리에틸렌옥사이드-폴리디시옥사마이드 블록 공중합체(PEO-b-PDTOA)인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 분자량은 5~7 kg/mol인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 10

제8항에 있어서, 고분자 전해질에서 [Li]/[EO]의 값은 0.03~0.07 사이인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 11

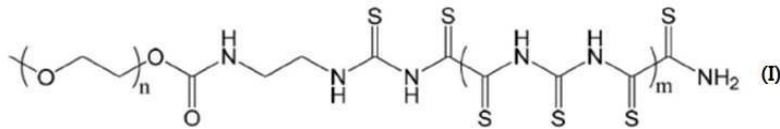
폴리에틸렌옥사이드-폴리디시옥사마이드 블록 공중합체(PEO-b-PDTOA)와 금속염을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 12

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 13

하기 화학식(I)으로 표현되는 블록 공중합체.



여기서, n과 m은 정수의 반복 단위임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온 안정화 고분자를 포함하는 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세히는 음이온 안정화 고분자 블록을 포함하는 블록 공중합체 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장 기술 분야에서, 리튬 이온 전지(Lithium ion battery, LIB)는 긴 전지 수명과 높은 전기용량, 그리고 큰 전위차와 같은 특징으로 인하여 주목받고 있다.

[0003] 그러나 리튬 이온 전지의 안정성을 높이기 위해서, 다양한 고분자를 이용하여 전해질을 개발하는 연구가 수행되고 있으며, 그 중 하나가 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 리튬 염의 복합체 전해질이다. 이 전해질은 이온 전도도가 높고 휘발성이 낮지만, 기계적 강도가 낮아 리튬 수지상 결정(lithium dendrite)이 형성될 경우 단락될 수 있으므로, 이를 막기 위해 추가적인 분리막을 사용해야 한다는 단점이 있다.

[0004] 이를 해결하기 위한 방법으로서 PEO를 기반으로 한 전해질에 우수한 기계적 물성을 가지는 고분자들을 도입한 새로운 전해질이 개발되고 있으며, PEO와 기계강도가 높은 고분자가 공유결합으로 연결된 형태의 블록 공중합체가 각광받고 있다. 일례로, 향상된 기계강도를 가지는 대표적인 고분자는 polystyrene (PS)으로서, 약 3GPa의 높은 영률(Young's modulus)을 가질 뿐만 아니라 100 °C에 이르는 높은 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)를 가지고 있다. 이를 이용한 PS-b-PEO 블록 공중합체는 PS 도메인의 소수성으로 인해 나노구조를 가지게 되며, 이는 리튬 이온이 PEO 도메인에 효과적으로 분포되는데 기여한다. 그러나 이러한 고분자-리튬염 복합체 전해질은 음이온이 자유롭게 분포한다는 특징으로 인하여 실제로 전지를 구동할 때 전해질 내부에서 이온들의 농도에 편차가 생기는 분극 현상(concentration polarization)이 일어나게 되며, 이는 전극 근처에서 리튬 이온의 고갈을 유발하기 때문에 리튬 이온 전지의 충/방전 속도를 제한하게 된다.

[0005] 이러한 분극 현상을 방지하기 위하여 음이온을 화학적으로 처리하여 고분자에 고정된 형태의 전해질이 단일 이온 수송체(single ion conductor)로서 각광받고 있다. 이들은 전체 이온의 확산 중에서 리튬 이온의 확산이 차지하는 비율인 리튬 이온 수송률(lithium ion transference number, T_{Li})이 최고 0.95에 이르며, 분극 현상을 효과적으로 저해할 수 있는 것으로 알려져 있다. 대표적인 단일 이온 수송체에는 술폰이소프탈레이트(sulfoisophthalate)와 PEO가 변갈아 가면서 결합되어 있는 교호 공중합체(alternative copolymer), 붕산화(borate)된 결가지가 폴리실록세인(polysiloxane)에 결합된 형태의 그라프트 공중합체(graft copolymer), 그리고 PEO와 고분자 음이온인 poly(styrene trifluoromethane sulfonylimide)로 구성된 블록 공중합체 등이 있다.

[0006] 이러한 단일 이온 수송체들은 고분체 전해질에 있어서 새로운 장을 열었다는 평가에도 불구하고, 음이온이 고분자 사슬의 거동을 제한하기 때문에 낮은 이온 전도도를 가진다는 한계점이 있으며, 이를 상용화에 필요한 10^{-4} S/cm 정도 까지 향상시키는 것은 여전히 도전과제로 남아있다.

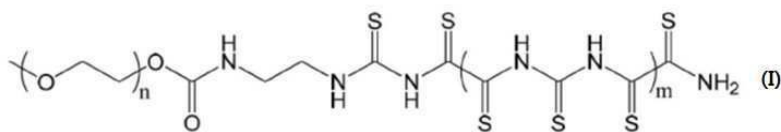
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 리튬염을 화학적으로 처리하지 않고서 양이온 수송율을 향상시킬 수 있는 새로운 고분자 전해질용 블록 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 리튬염을 화학적으로 처리하지 않고서 양이온 수송율을 향상시킬 수 있는 새로운 고분자 전해질을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 리튬염을 화학적으로 처리하지 않고서 양이온 수송율을 향상시킬 수 있는 새로운 블록 공중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 고분자 전해질은 폴리디시옥사마이드 (poly(dithiooxamide):PDTOA) 블록을 포함하는 블록 공중합체와 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명에 있어서, 상기 리튬염은 음이온이 디시옥사마이드와 비공유적 결합, 바람직하게는 수소 결합이 이루어 지는 리튬염들을 사용할 수 있다. 이론적으로 한정된 것은 아니지만, PDTOA 사슬의 130 ℃에 이르는 높은 유리 전이 온도가 기계강도를 향상시키며, 또한, 폴리디시옥사마이드 블록의 시오아미드 작용기가 리튬염의 음이온과 수소결합을 유도함으로써 음이온의 확산을 제한하여, 분극을 방지할 수 있게 된다. 발명의 일 실시예 있어서, 상기 리튬염은 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)이다.
- [0012] 본 발명에 있어서, 상기 블록 공중합체는 리튬 이온의 전달 속도를 높일 수 있도록 나노 구조, 바람직하게는 라멜라 구조를 가지는 블록 공중합체이다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 나노 구조를 가지는 블록 공중합체는 리튬 양이온의 전달 속도가 높은 친수성 블록, 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드 블록을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 블록 공중합체는 폴리에틸렌옥사이드-폴리디시옥사마이드 블록 공중합체(PEO-b-PDTOA)이다. 상기 블록 공중합체의 분자량은 3~20kg/mol, 바람직하게는 5 ~10 kg/mol, 가장 바람직하게는 5~7 kg/mol일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 고분자 전해질에서 [Li]/[EO]의 값은 0.01~0.2 사이, 바람직하게는 0.02~0.1 사이일 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.03~0.07이다. 발명의 일 실시예 있어서, 상기 [Li]/[EO] 값은 0.06일 수 있다.
- [0016] 본 발명은 일 측면에서, 하기 화학식(I)으로 표현되는 블록 공중합체를 제공한다.



- [0017]
- [0018] 여기서, n과 m은 정수의 반복 단위이며, 분자량은 3~20kg/mol이다.
- [0019] 본 발명은 일 측면에서, 폴리에틸렌옥사이드-폴리디시옥사마이드 블록 공중합체(PEO-b-PDTOA)와 금속 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본원 발명에 따른 전해질은 음이온이 고분자 사슬의 거동을 제한하기 때문에 낮은 이온 전도도를 가진다는 한계를 극복할 수 있으며, 또한, 분극 현상이 일어나는 리튬염으로 도핑된 블록 공중합체의 한계를 극복할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 (a) PDTOA와 (b) PEO-b-PDTOA 블록 공중합체, 그리고 (c) PEOS/PDTOA 이온성 혼합체의 합성 방법.
 도 2는 (a) PDTOA와 (b) 말단이 CDI로 치환된 PEO, (c) PEO-b-PDTOA 블록 공중합체, 그리고 (d) 말단이

sulfonate으로 치환된 PEO의 1H-NMR 결과.

도 3은 (a) 블록 공중합체와 이온성 혼합체, 그리고 중성 혼합체의 상온에서의 SAXS결과, (b) 도핑 비율 $r=0.06$ ($r = [Li]/[EO]$) 일 때의 각 시료의 온도에 따른 이온 전도도. 실선은 VTF fitting 결과, (c) PEO 고분자의 이온 전도도를 이용하여 계산된 정량화된 전도도(σ_{nor}).

도 4는 (a) $r = 0.03$ 인 블록 공중합체를 이용하여 70 ̄, 0.1V에서 측정한 대표적인 분극 실험 결과. (b) PEO와 중성 혼합체, 이온성 혼합체, 그리고 블록 공중합체의 $r = 0.03$ 과 0.06에서 측정된 리튬 이온 수송률

도 5는 (a) PDTOA, 블록 공중합체, $LiClO_4$ 가 도핑된 블록 공중합체($r = 0.06$)의 X-ray absorption near-edge structure spectroscopy 실험 결과. (b) ClO_4^- 음이온과 PDTOA 사슬 사이의 예상되는 상호작용을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니며, 본 발명을 예시하기 위한 것임을 당업자는 유념하여야 한다.

[0023] 도 1a는 PDTOA 고분자를 합성하는 방법을 나타낸다. PDTOA는 dithiooxamide (DTOA)를 단량체로, 1,1'-thiocarbonyldiimidazole(TCDI)를 연결체로, 그리고 triethylamine (TEA)을 촉매로 사용하여 합성할 수 있다. 합성 과정에서 남아있는 말단의 이미다졸 작용기는 과량의 ethylenediamine (EDA)을 사용하여 아민기로 치환하였다. 이렇게 합성된 고분자의 분자량은 DMF-d7 용매 하에서 핵 자기 공명 분광법(1H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, 1H-NMR)을 이용하여 말단 작용기를 기반으로 분석하여 6.5 kg/mol로 확인하였다(도 2a).

[0024] 다음으로 PEO-b-PDTOA 블록 공중합체는 도 1b에 나타내었듯이 말단 작용기가 carbonyldiimidazole(CDI)로 치환된 PEO(도 2b)를 PDTOA와 반응시켜 합성할 수 있었으며, 그 분자량은 DMF-d7와 $CDCl_3$ 복합 용매 하에서 1H-NMR을 통해 5-6.5 kg/mol로서 확인되었다(도 2c).

[0025] 또한 보다 자세한 분석을 위해 이온성 혼합체를 도 1c에 나타낸 바와 같이 말단이 설폨네이트(sulfonate)로 치환된 PEO(PEOS, 도 2d)와 PDTOA를 혼합함으로써 준비하였다.

[0026] 이에 대한 대조군으로서 특별한 처리를 하지 않은 PEO와 PDTOA를 혼합한 중성 혼합체를 함께 준비하였다. 블록 공중합체와 이온성 혼합체, 중성 혼합체에서의 PEO 분율은 각각 43 wt%, 50 wt%, 그리고 50 wt%이다.

[0027] 이들의 나노구조를 분석하기 위하여 소각 산란 실험(small angle X-ray scattering, SAXS)을 수행하였으며, 상온에서 얻어진 대표적인 결과를 도 3a에 나타내었다.

[0028] 블록 공중합체의 경우 Bragg peak이 $1q^*$, $2q^*$, $3q^*$, $4q^*$, 그리고 $5q^*$ (이때 $q^* = 2\pi/d_{100}$, d_{100} 는 도메인 사이즈이며 블록의 경우 33.7 nm)에서 명확히 확인 가능하며, 잘 정렬된 라멜라 구조를 가진다는 것을 의미한다. 흥미롭게도 $1q^*$, $2q^*$, 그리고 $3q^*$ 에서 약한 Bragg peak을 확인할 수 있으며, 그 도메인 사이즈는 약 24 nm로 얻어졌다. 비록 상당히 불안정한 상 분리 거동을 가지고 있지만 라멜라에 가까운 형태의 나노구조를 가진다는 점은 PEOS의 말단이 PDTOA와 효과적인 정전기적 인력을 가지고 있다는 것을 의미한다.

[0029] 준비된 고분자 전해질들의 온도에 따른 이온 전도도가 도 3b에 나타나 있다. 각각의 고분자는 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)염을 이용하여 도핑하였으며, 그 비율 r 은 $[Li]/[EO]$ 로서 계산된다. 이온 전도도를 측정하기 위해 선택된 도핑 비율 r 은 0.06이다.

[0030] 특별한 나노구조를 가지지 않는 중성 혼합체의 경우 이온 전도도가 45 ̄에서 1.3×10^{-4} S/cm, 90 ̄에서 7.0×10^{-4} S/cm로 얻어졌다. 반면에 블록 공중합체의 경우 향상된 이온 전도도를 나타내었으며, 45 ̄에서 2×10^{-4} S/cm, 90 ̄에서 1×10^{-3} S/cm 및 7.0×10^{-4} S/cm의 값을 가졌다. 흥미롭게도 이온성 혼합체의 경우 중성 혼합체에 비해 약 30%정도 향상된 이온 전도도를 나타내었는데, 이는 PEOS가 PEO에 비해 약 40% 정도 낮은 이온 전도도를 가지는 것과 상반되는 결과이다.

[0031] 이처럼 향상된 이온 전도도를 얻을 수 있는 원인은 블록 공중합체와 이온성 혼합체가 상 분리 거동을 가짐으로

인하여 리튬 이온이 보다 정렬된 확산 경로를 가지기 때문이다.

[0032] 도 3b에 나타난 실선의 경우 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)식을 이용하여 이온 전도도를 분석한 결과이며, 서로 다른 시료의 이온 수송 특성을 분석할 수 있다. 즉, 블록 공중합체와 이온성 혼합체, 그리고 중성 혼합체의 활성화 에너지(activation energy, E_a)는 각각 7.89, 8.41, 그리고 8.48 kJ/mol로 얻어졌는데, 이는 뚜렷한 나노구조를 가지는 블록 공중합체가 이온 수송에 있어서 보다 낮은 에너지 장벽을 가진다는 것을 의미한다.

[0033] 나노구조와 이온 전도도의 관계를 보다 자세히 분석하기 위하여 PEO 고분자의 이온 전도도를 이용하여 정량화된 전도도를 아래의 식을 이용하여 분석하였다.

[0034]
$$\sigma_{nor} = \frac{\sigma_{sample}}{\phi_{PEO}\sigma_{homo}}$$

[0035] 이 식에서 σ_{nor} 는 정량화된 전도도, σ_{sample} 는 LiTFSI가 도핑된 각 시료의 이온 전도도, σ_{homo} 는 LiTFSI가 도핑된 5 kg/mol PEO의 이온 전도도를 나타낸다. 각 시료에 있어서 전도성 도메인인 PEO의 부피비를 나타내는 ϕ_{PEO} 의 경우 DTOA 단량체(1.523 g/cm³)와 비결정성 PEO 사슬(1.123 g/cm³)의 밀도를 기반으로 근사하였다. 이렇게 계산된 정량화된 전도도를 도 3c에 나타내었다.

[0036] 흥미롭게도, 나노구조를 가지는 고분자 전해질인 이온성 혼합체와 블록 공중합체의 경우 중성 혼합체에 비해 더 향상된 정량화된 전도도를 가졌다. 또한 정량화된 전도도가 나노구조의 정렬도와 일치하는 순서인 블록 공중합체 > 이온성 혼합체 > 중성 혼합체의 순서를 가진다는 점은 잘 정렬된 상 분리 계면이 이온 전도도를 향상시키는 데에 중요하다. 특히 블록 공중합체의 정량화된 전도도가 라멜라 구조의 이론적인 정량화된 전도도인 0.66보다 높은 값인 0.8의 값을 가진다는 점은 놀라운 결과라고 할 수 있다.

[0037] PDTOA를 포함하는 고분자 전해질이 이처럼 향상된 이온 전도도를 가지는 원인을 분석하기 위하여 분극 실험을 통해 리튬 이온의 수송률을 정량적으로 분석해 보았다. 이를 위해 각 시료를 70 °C에서 두 개의 리튬 전극 사이에 위치시켰으며, 분극 전압(polarization voltage, ΔV)을 0.1V로 유지한 채 1시간 동안 두 전극 사이에서 흐른 전류를 측정하였다. $r = 0.03$ 인 블록 공중합체시료에 대하여 수행한 대표적인 분극 실험 결과가 도 4a에 나타나 있다. 리튬 이온 수송률 (transference number, T_{Li})은 분극실험 전후의 전류와 계면 저항, 즉 (I_0 , R_0)와 (I_8 , R_8)를 이용하여 아래의 식을 통해 계산할 수 있다.

[0038]
$$T_{Li} = \frac{I_{\infty}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\infty} R_{\infty})}$$

[0039] PEO고분자와 준비된 고분자 전해질의 $r = 0.03$ 과 0.06 에서의 리튬 이온 수송률이 도 4b에 나타나 있다. 블록 공중합체의 경우 가장 높은 리튬 이온 수송률을 가지고 있으며, $r = 0.03$ 에서 0.66 의 값을 가졌다. 이는 일반적인 PEO-리튬염 복합체 전해질에서 얻어지는 리튬 이온 수송률(약 0.25)에 비해 상당히 높은 값이다.

[0040] 반면에 중성 혼합체의 경우 가장 낮은 리튬 이온 수송률을 보였지만 여전히 PEO에 비해서 높은 값을 가졌으며, 이온성 혼합체의 경우 중성 혼합체에 비해 더욱 향상된 값을 얻을 수 있었다. 이는 나노구조뿐만 아니라 PDTOA 사슬이 음이온과의 수소결합을 통해 리튬 이온 수송률을 동시에 향상시키고 있다.

[0041] 이처럼 PDTOA 사슬이 음이온과 결합하여 안정화시킨다는 점을 확인하기 위하여 X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy 실험을 수행하였다. 도 5a는 PDTOA와 블록 공중합체의 N K-edge XANES 실험 결과이다.

[0042] TFSI 음이온의 경우 PDTOA의 스펙트럼과 겹쳐서 나타나기 때문에 이를 피하기 위하여 LiClO₄ 염을 사용하여 리튬 염의 해리거동에 큰 편차가 없다는 가정 하에 실험을 수행하였다. 400.3 eV와 402.4eV에서 나타나는 두 개의 피크는 각각 $1s \rightarrow \pi^*(N-C=S)$ 전이와 $1s \rightarrow \sigma^*(N-H)$ 전이에서 기인하며, PDTOA와 블록 공중합체에서 모두 나타난다. PDTOA의 경우 $1s \rightarrow \pi^*(N-C=S)$ 전이에 의한 피크 강하게 나타나는데, 이는 PDTOA 사슬 사이의 π -컨쥬게이션(π -conjugation)때문이다. 반면에 블록 공중합체의 경우 상당히 다른 거동을 보여주는데, $1s \rightarrow \sigma^*(N-H)$ 전이에 의한 피크 강해지게 된다. 이는 PDTOA의 컨쥬게이션이 공유결합으로 연결된 PEO 사슬에 의해서 저해된다는 것을 의미한다. LiClO₄ 염을 $r = 0.06$ 의 비율로 도핑해준 경우 $1s \rightarrow \sigma^*(N-H)$ 전이에 의한 피크 줄어들고 $1s \rightarrow \pi^*(N-C=S)$ 전이에 의한 피크 조금 커지게 된다. 이는 LiClO₄ 염이 $\sigma^*(N-H)$ 오비탈의 전자밀도를 줄인다

는 것을 의미한다.

[0043] 이를 가시화하기 위하여 PDTOA의 분자 오비탈(molecular orbital)에 대한 순이론적 (*ab initio*) 계산이 B3PW91 밀도 범함수 이론(density functional B3PW91 method)를 바탕으로 6-31G(d,p) 기저 집합(basis set)을 이용하여 Gaussian03을 통해 수행하였다. 계산 결과를 통해 제시된 ClO_4^- 음이온과 PDTOA 사슬의 thioamide 작용기 사이의 상호작용은 도 5b에 모식도로서 나타내었다. 즉, ClO_4^- 의 산소원자가 가지는 비공유 전자쌍이 thioamide 작용기의 $\sigma^*(\text{N-H})$ 오비탈과 겹치게 되면서 N-H-O 수소결합이 형성되면서 $\sigma^*(\text{N-H})$ 오비탈의 전자밀도가 증가하게 되고, 동시에 thioamide 작용기의 질소의 p_z 오비탈의 전자밀도를 줄이게 되어 위에서 분석한 XANES 스펙트럼의 결과가 얻어지게 된다. 따라서 블록 공중합체의 향상된 리튬 이온 수송률은 PDTOA 사슬이 수소결합을 통해 음이온을 안정화시킴으로써 얻어지는 결과로 해석할 수 있다.

[0044] 실시예.

[0045] polydithiooxamide (PDTOA)의 합성.

[0046] PDTOA는 dithiooxamide (DTOA)를 단량체로 사용하고 1,1'-thiocarbonyldiimidazole (TCDI)을 결체로 사용하여 합성되었으며, triethylamine (TEA)이 촉매로서 사용되었다. 각 시약들은 Sigma Aldrich 사에서 구매하였으며, 특별한 정제 없이 사용하였고, 모든 반응들은 아르곤이 채워진 글로브박스(globe box) 안에서 수분과 산소의 비율이 1 ppm 이하인 상태로 진행하였다. 먼저 2.14 g (12 mmol)의 TCDI와 3.34 ml (24 mmol)의 TEA를 15 ml의 dimethylformamide (DMF)에 녹였다. 이 용액을 격렬히 저어주면서, 여기에 1.44 g (12 mmol)의 DTOA를 15 ml의 DMF에 녹여서 천천히 추가하였고, 이후 중합 반응은 실온에서 18시간 동안 수행되었다. 이후 말단의 thiocarbonylimidazole 작용기를 amine기로 치환하기 위하여 과량의 ethylenediamine (EDA)를 추가하여 6시간 동안 반응을 진행하였다. 결과물로서 얻어진 PDTOA 고분자는 ethyl acetate에 3번 침전시켜 정제하였으며, 증류수를 이용하여 수회 세척하였다. 이를 진공 하에서 상온에서 2일 동안, 그리고 50 뿔에서 5일 동안 건조시켰다. PDTOA 고분자의 분자량은 DMF-d7을 용매로 하여 ^1H 핵 자기 공명 분광학($^1\text{H-NMR}$, Bruker AVB-300)을 통해 분석하였으며, 6.5 kg/mol의 값을 얻을 수 있었다.

[0047] 말단이 술폰산 그룹으로 치환된 PEO(PEOS)의 합성.

[0048] PEOS는 한쪽 말단이 $-\text{OCH}_3$ 로, 한쪽 말단이 $-\text{OH}$ 기인 PEO(monomethyl ether capped PEO, MPEG, Sigma Aldrich, $M_n = 5 \text{ kg/mol}$)의 알코올을 술폰산으로 치환하여 합성되었다. 모든 반응 과정은 아르곤이 채워진 글로브 박스 안에서 수행되었다. 알코올 작용기를 황산화시키기 위하여 sodium naphthalide를 이용하였으며, 이는 0.154 g (1.2 mmol)의 나프탈렌과 0.0276 g (1.2 mmol)의 나트륨을 2 ml의 무수 THF에 녹여서 준비되었다. 6 g (1.2 mmol)의 PEO를 THF(60 ml)와 벤젠(15 ml)의 혼합용액에 녹인 후, 위의 sodium naphthalide 용액을 천천히 더하였다. 용액을 상온에서 저어주면서, 진한 녹색에서 무색으로 변할 때까지 기다렸다. 여기에 0.154 g (1.26 mmol)의 1,3-propanesultone을 benzene (0.3ml)에 녹여 더하였으며, 48시간 동안 상온에서 반응을 수행하였다. 이를 통해 얻어진 PEOS-Na (술폰산나트륨 염)은 diethyl ether를 이용하여 수 회 침전시켜 정제하였다. 합성된 말단 술폰화된 PEO의 술폰산 나트륨 염은 10당량의 염산을 이용하여 술폰산의 형태인 PEOS로 치환되었으며, cellulose 삼투막(3.5 kg/mol molecular weight cut-off (VWR))을 이용하여 증류수 하에서 10일동안의 투석을 통해 정제하였다. PEOS의 반응 효율은 클로로포름을 용매로 사용하여 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였으며, 치환의 효율은 적정을 통해 99% 이상으로 확인되었다.

[0049] PEO/PDTOA 중성 혼합체와 PEOS/PDTOA 이온성 혼합체의 준비.

[0050] PEO/PDTOA 중성 혼합체와 PEOS/PDTOA 이온성 혼합체는 각각의 고분자 0.1g씩을 5 ml의 DMF에 녹인 후 상온에서 하루 동안 저어주고, 이를 40 °C에서 5일 동안 건조시켜서 준비하였다.

[0051] PEO-b-PDTOA 블록 공중합체의 합성.

[0052] PEO-b-PDTOA 블록 공중합체는 PEO macro-initiator인 말단이 CDI로 치환된 PEO (PEO-CDI)를 이용하여 합성되었다. PEO-CDI는 5 g (1 mmol)의 MPEG (Sigma Aldrich, Mn = 5 kg/mol)와 0.81 g (5 mmol)의 carbonyldiimidazole (CDI), 그리고 0.28 ml (2 mmol)의 TEA 를 THF (30 ml)와 벤젠(30 ml)의 혼합용액에 녹인 후 6시간 동안 반응시켜 합성하였다. 이후 diethyl ether에 수 회 침전시켜 정제하였으며 40 ㄹ에서 2일 동안 건조시켰다. 말단 치환의 효율은 클로로포름을 용매로 사용하여 1H-NMR을 통해 99% 이상으로 확인되었다. 이후 2 g (0.4 mmol)의 PEO-CDI와 2 g (0.31 mmol)의 PDTOA의 반응이 DMF 용매 하에서 0.11 ml (0.8 mmol)의 TEA 를 촉매로 이용하여 상온에서 24시간 동안 수행되었다. 과량의 PEO-CDI를 사용한 이유는 CDI-작용기를 기반으로 한 축합 반응의 상대적으로 낮은 효율을 보완하기 위함이다. 합성된 고분자는 ethyl acetate에 3번 침전 시켜 정제하였으며, 반응하지 않은 여분의 PEO-CDI는 methanol과 차가운 증류수를 이용하여 수회 세척하여 제거하였다. 합성된 블록 공중합체는 진공 하에서 상온에서 2일 동안, 그리고 50 ㄹ에서 5일 동안 건조시켰다. 이 고분자의 분자량 (PEO-b-PDTOA, 5-6.5 kg/mol)은 DMF-d7과 클로로포름 혼합 용매를 이용하여 1H-NMR을 통해 분석하였다.

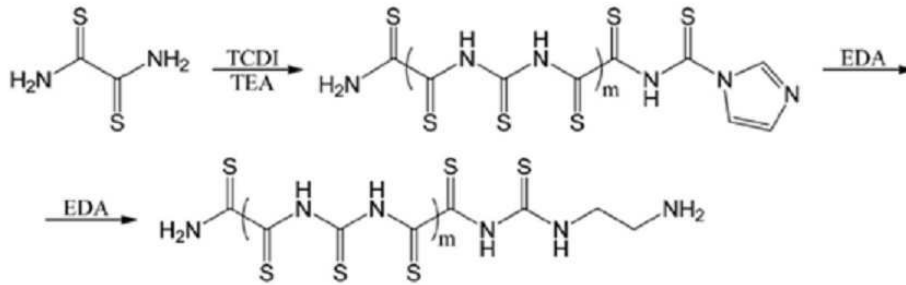
[0053] 이온 전도도와 리튬 이온 수송률 측정.

[0054] 고분자와 리튬 염 복합체를 준비하기 위하여 건조한 고분자를 DMF에 녹인 후 미리 정량된 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)염을 methanol에 녹여 고분자 용액에 더하였다. 이를 상온에서 하루 동안 저어준 후 진공 하에서 상온에서 1일 동안, 그리고 40 ㄹ에서 5일 동안 건조시켰다. LiTFSI-고분자 전해질의 범선 이온 전도도(through-plane conductivity)는 두 개의 표면 광택 처리된 스테인리스 스틸 전극(mirror polished stainless steel blocking electrode)을 이용하여 아르곤이 채워진 글로브박스 안에서 측정하였다. 실험 자료는 1260 Solatron impedance analyzer를 이용하여 10-100,000 Hz의 주파수 범위 내에서 얻어졌다. 리튬 이온 수송률(Li⁺-ion transference number, T_{Li})은 0.1V의 전압 하에서 두 개의 표면 광택 처리된 리튬 금속 전극을 이용하여 수행된 분극 실험(electrode polarization test)을 통해 70 ㄹ에서 측정하였다. 분극 실험 전/후의 이온 전도도를 각각 측정하였으며, 분극 실험 동안 전해질에 흐르는 전류밀도의 변화를 측정하였고, 이를 이용하여 리튬 이온 수송률을 계산되었다.

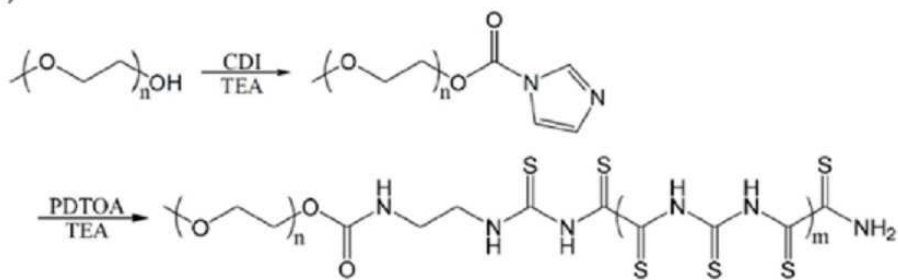
도면

도면1

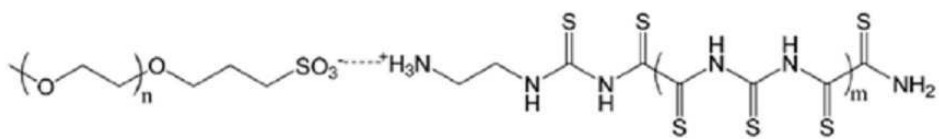
a)



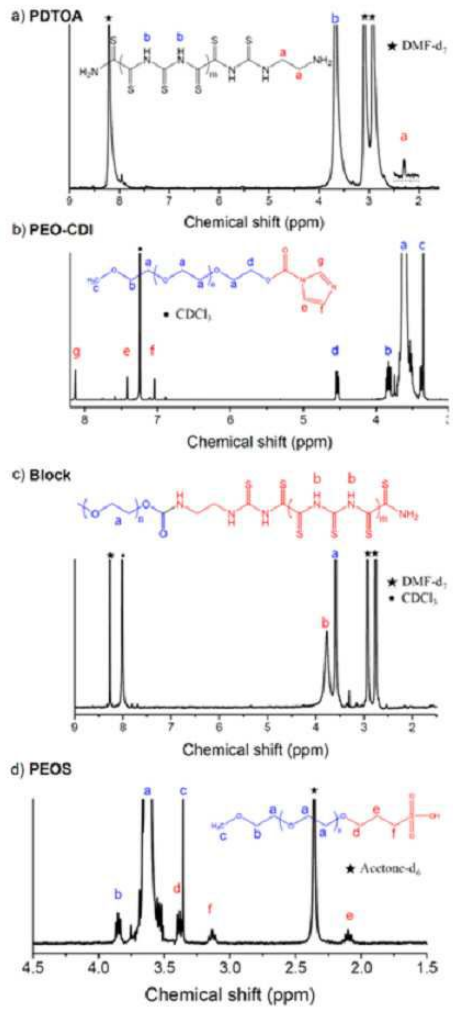
b)



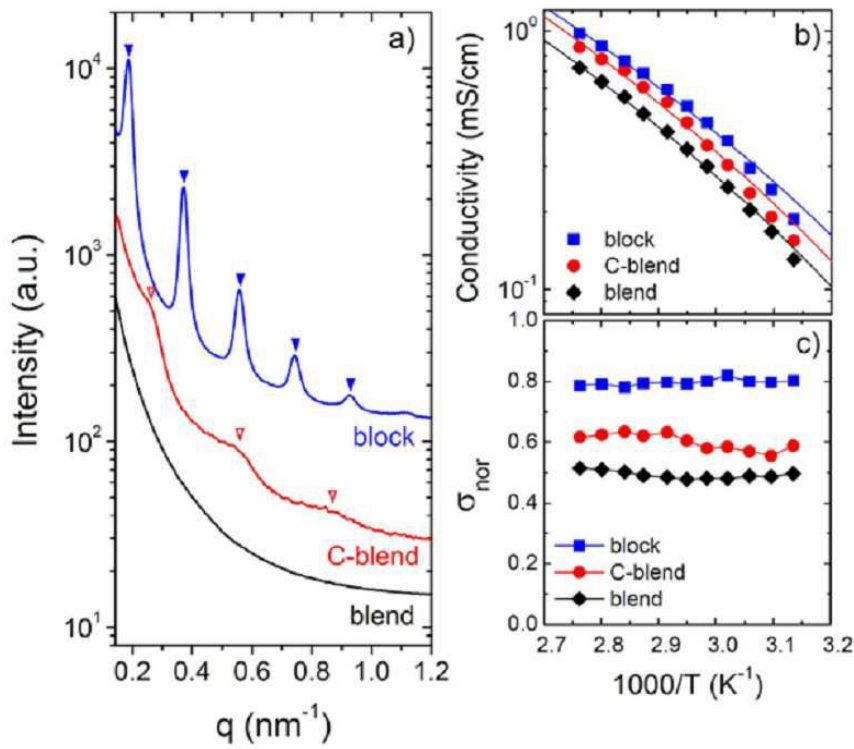
c)



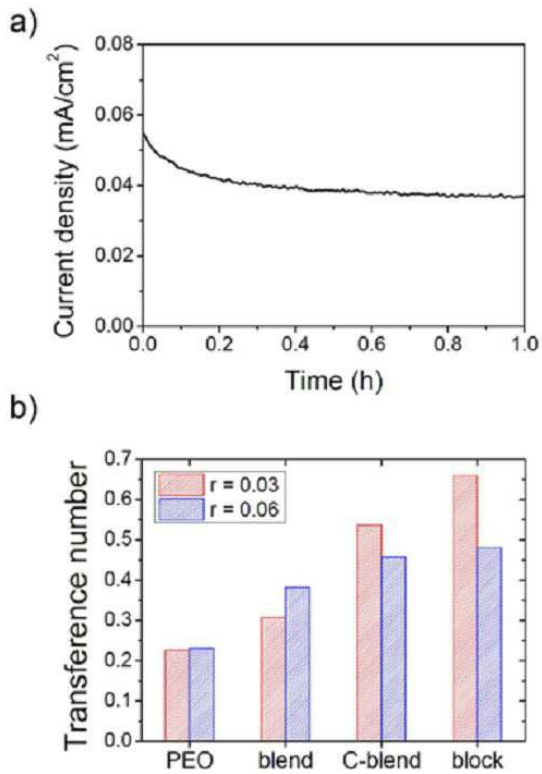
도면2



도면3



도면4



도면5

